

[Open in app](#)**Marlon Sousa**

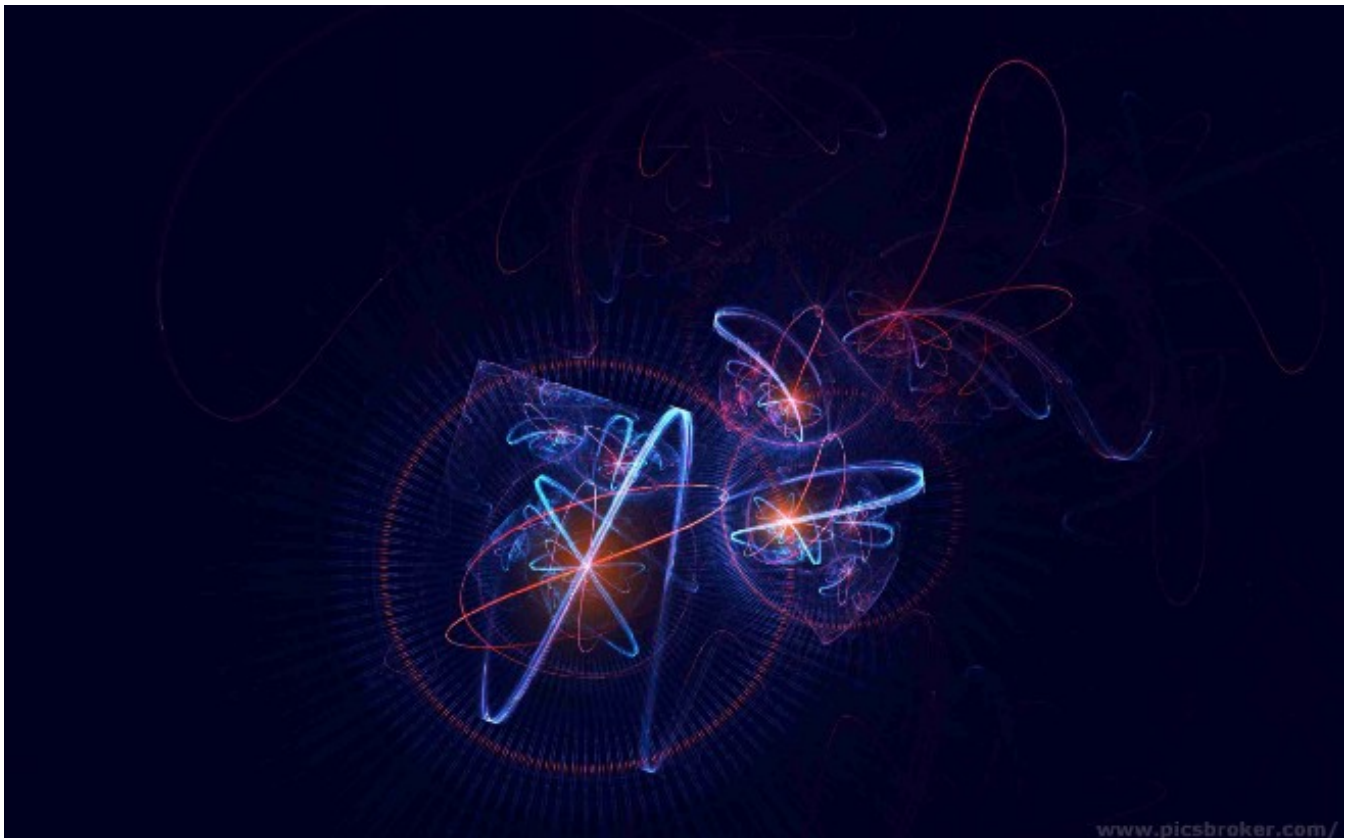
4 Followers   About

# Mecânica Quântica Computacional — Molécula



Marlon Sousa · Oct 14, 2020 · 4 min read

Conceitos da mecânica quântica computacional



## Notação

Equação de Schrödinger independente do tempo

$$H\psi = E\psi$$

Open in app



H — Hamiltoniano para o sistema

E — Valores Próprios

## Hidrogênio

Hamiltoniano

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 \Psi_i - \frac{e^2}{r} \Psi_i = E_i \Psi_i$$

$$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

## Comprimento de Bohr

$$\frac{\hbar^2}{m_e^2} = 0.52918 \text{ \AA}$$

## Energy Hartree

$$e^2 = 27.21 \text{ eV}$$

A equação de Schrödinger se torna:

$$\frac{-1}{2} \vec{\nabla}^2 \Psi_i - \frac{1}{r} \Psi_i = E_i \Psi_i$$

## Equação de Schrödinger de corpos no spin

$$H = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

Open in app

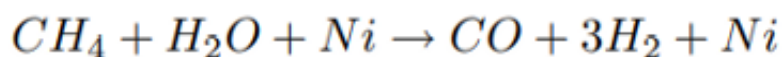


Nuc/Nuc são ignorados por enquanto.

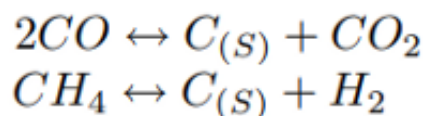
O termo de interação entre o elétron/elétron é a parte mais difícil, pois  $r_i$  e  $r_j$  são inseparáveis.

## Exemplos

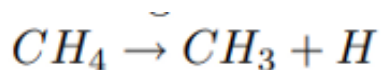
Códigos Gaussianos



Catalisador de Ni, ou seja, depósito de carbono na superfície

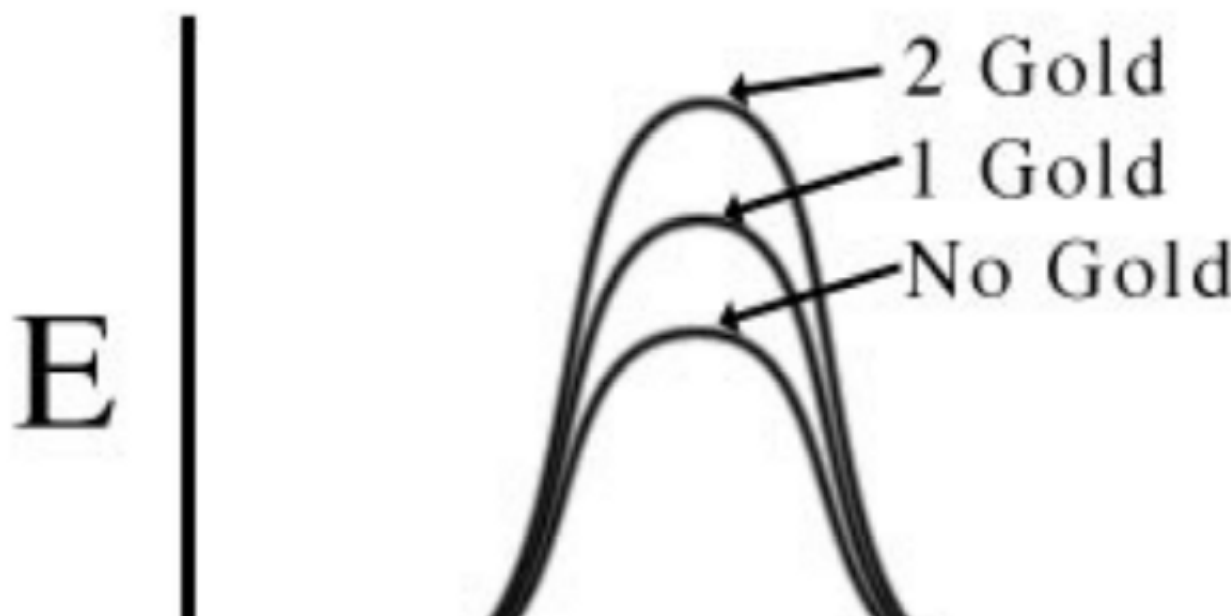


Nosso objetivo é ter o catalisador selecionado para a reação A sobre a B

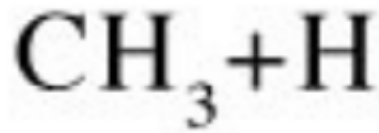


Etapa de limitação de taxa.

O que ocorrerá se adicionarmos ouro, como isso afetará este rxn ?



Open in app



## Equação de Schrödinger principal

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_j^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_i^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

## Aproximação de Born Oppenheimer

Teoria dos elétrons relaxam muito mais rápido do que os prótons. Assim, podemos desacoplar os termos de interação nuclear dos termos do elétron.

## Átomo de Hidrogênio

$$H\phi_i(r) = E_i\phi_i(r)$$

H — Hamiltoniano

$\phi$  — Orbital Atômica

r — Posição do Vetor

Podemos resolver para a função de onda do hidrogênio

$$\phi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}Y_l^m(\phi, \theta)$$

A solução negligencia ou não inclui os efeitos do spin do átomo

## SPIN

Os elétrons têm um spin intrínseco  $\pm 1/2$ . Este giro é uma consequência da equação de Schrödinger 2.

Open in app



Seja  $\omega$  a coordenada do spin:

$$\vec{x} = (\vec{r}, \omega).$$

Temo esta função

$\Psi$  — Funções de onda totais do sistema de elétrons N de muitos corpos

$$= \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3 \dots \vec{x}_N)$$

## Princípio de Pauli

$\Psi$  deve ser anti-simétrico em relação à troca

Operador de permutação, que troca o elétron i com j

$$\hat{P}_{12}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) = \Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1, \vec{x}_3) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$$

## Átomo de Hélio

— vetor

O conceito de orbital de spin  $\chi(\omega)$  onde  $\omega = (r, \omega)$

A função de onda do estado fundamental é o estado mais baixo.  $\Psi_0 = \chi_a(\omega_1)\chi_b(\omega_2)$  que é a nossa função de onda de “tentativa”.

## Determinante de Slater

Que é anti-simétrico e acoplado. Um formato mais conveniente é um determinante de Slater.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_\alpha(\vec{x}_1) & \chi_\alpha(\vec{x}_2) \\ \chi_\beta(\vec{x}_1) & \chi_\beta(\vec{x}_2) \end{vmatrix}$$

## Funções Espaciais

Open in app



$\alpha(1)\alpha(2)$  e  $\beta(1)\beta(2)$  são simétricos

$\alpha(1)\beta(2)$  e  $\beta(1)\alpha(2)$  viola a indistinguibilidade. Implica que temos um medida independente de spin.

## Função combinadas de spin e espaciais

Agora que temos as funções de onda eletrônica e espacial, combinamos para obter uma função de onda de teste completa para o hélio.

$$\Psi(\vec{x}_1\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(1)\phi(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Observe que  $\int \phi(1) \phi(1) dr = \int \phi(2) \phi(2) dr = 1$  da integral de sobreposição

$S = \int \phi_a \phi_b d(r)$

## Gás de Hidrogênio

Teoria da ligação de valência, então função de onda da ligação de valência.

Escolha uma função de onda de teste.

$\Psi = \phi_a(1)\phi_b(2)$  ou  $\phi_b(1)\phi_a(2)$

Portanto, precisamos criar uma função de onda antissimétrica geral de ambos os e funções de onda espacial.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} * (\chi_\alpha(\vec{x}_1)\chi_\beta(\vec{x}_2) - \chi_\alpha(\vec{x}_2)\chi_\beta(\vec{x}_1))$$

## Hidrogênio Hamiltoniano

O hamiltoniano completo é o seguinte.

$$H = \frac{-1}{2}\nabla_1^2 - \frac{-1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_1 - R_a} - \frac{1}{r_2 - R_b} + \frac{1}{r_1 - r_2} - \frac{1}{r_2 - R_a} - \frac{1}{r_1 - R_b}$$

Onde  $r$  denota o vetor de posição do elétron,  $R$  denota o vetor de posição do núcleo.

## Teoria da Pertubação

Sistema H<sub>2</sub>

Open in app



## Referências

MIT Fall 2004. — Lecture

<https://ocw.mit.edu>

Chemistry

Physics

Computer Science

[About](#) [Help](#) [Legal](#)

Get the Medium app

